

TARTU ÜLIKOOL
Loodus- ja tehnoloogiateaduskond
Füüsika Instituut

Anari Jalakas

OSOONI GENEREERIMISE EFEKTIIVSUSE
SÕLTUVUS TAANDATUD ELEKTRIVÄLJA
TUGEVUSEST KUNSTÕHUS

Magistritöö

Juhendajad: Vanemteadur Peeter Paris, PhD
Dotsent Toomas Plank, PhD

Tartu 2014

Sisukord

1. Sissejuhatus.....	3
2. Kirjanduse ülevaade.....	4
2.1 Osooni süntees elektrilahenduses.....	4
2.1.1 Osooni süntees hapnikus.....	4
2.1.2 Osooni süntees õhus.....	5
2.2 Barjäärlahendus.....	7
2.3 Townsendi pimelahendus.....	8
2.4 Probleemipüstitus.....	10
3. Eksperiment.....	12
3.1 Eksperimendi korraldus.....	12
3.2 Mõõtmiste metoodika.....	15
4. Andmetöötlus.....	16
5. Tulemused.....	18
6. Kokkuvõte.....	21
Kasutatud kirjandus.....	22
Ozone generation efficiency as a function of electric field strength in air.....	24
Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks.....	25

1. Sissejuhatus

Osooni tootmine tööstuslikus mastaabis toimub nn barjäärlahenduse abil, kus dielektriliste katetega (barjääridega) elektroodide vahel tekitatakse vahelduvpinge abil elektrilahendus hapnikus või õhus. Osooni sünteesi modelleerimisel barjäärlahenduses on oluliseks takistuseks barjäärlahenduse keeruline ajalis-ruumiline struktuur. Meie katsestendis on realiseeritud Townsendi pimelahendus, mis on mitteiseseisev statsionaarne gaaslahendus nii väikese voolutihedusega, et vabad elektronid ja ioonid praktiliselt ei moonuta homogeenset elektrivälja elektroodide vahel. Laengujaotus sellises lahenduses on kirjeldatav ühedimensioonilise statsionaarse mudeliga, mistõttu pimelahendus on suurepärane objekt sünteesimudelite katseliseks kontrollimiseks.

Töö eesmärgiks on osooni sünteesi teoreetiliste mudelite eksperimentaalne kontroll. Selleks mõõdetakse sünteetilises õhus statsionaarse pimelahenduse abil tekitatud osooni kontsentratsiooni. Varieeritakse gaasi tihedust ja elektrivälja tugevust ning gaasivoogu läbi reaktori. Mõõtmistulemuste põhjal arvutatakse osooni saagis ehk osooni kogus kilogrammides reaktoris antava energiaühiku kohta, ja osooni sünteesi efektiivsus, mis on osooni kogus reaktoris elektronide poolt neelatud energiaühiku kohta. Efektiivsus on saagise ülemine piirväärtus, milleni võiks saagis tõusta elektrilahenduse ideaalse organiseerituse korral, kus lahenduse energiakadu ionidele oleks null. Mõlemad leitakse funktsioonina gaasi tihedusest ja elektrivälja tugevusest ning saadud tulemusi võrreldakse teiste autorite poolt publitseeritud teoreetiliste tulemustega.

Töös antakse probleemi kohta kirjanduse baasil lühiülevaade, tutvustatakse eksperimendi ülesehitust, kirjeldatakse katseskeemi osasid ja kasutatud mõõteseadmeid, tutvustatakse andmetöötlust ja esitatakse katsetulemusi. Töö põhitulemuseks on osooni genereerimise efektiivsuse ja taandatud elektrivälja tugevuse vahelise seose katseline määramine kunstõhus.

Osooni õhus genereerimise efektiivsust pimelahenduses laias rõhkude ja väljatugevuste piirkonnas ei ole varem mõõdetud. Töö tulemused on rakendatavad osonaatorite ja osooni tootmise tehnoloogia arendamisel. Magistritöö mõõtmiste põhjal on valmimas publikatsioon.

2. Kirjanduse ülevaade

2.1 Osooni süntees elektrilahenduses

2.1.1 Osooni süntees hapnikus

Osoon ehk O_3 on molekul, mis koosneb kolmest hapnikuaatomist. Osoon on üks tugevamaid oksüdeerijaid ja pleegitajaid ning on oluline seetõttu, et tema lagunemisel ei teki keskkonnale kahjulikke jääke. Osoon on kõrge keemilise aktiivsusega ja hea oksüdeerija, kuna eraldab kergelt hapnikuaatomi.

Osooni tekitamiseks on vaja omavahel ühendada hapniku aatom ja hapniku molekul. Elektrilahenduses on alati piisavalt suure energiaga elektrone, mis gaasimolekulidega põrkuvad. Kõige esimene reaktsiooniprotsess elektrilahenduses, mis viib osooni tekkimiseni, on hapnikumolekuli dissotsiatsioon elektronlöögi toimel:



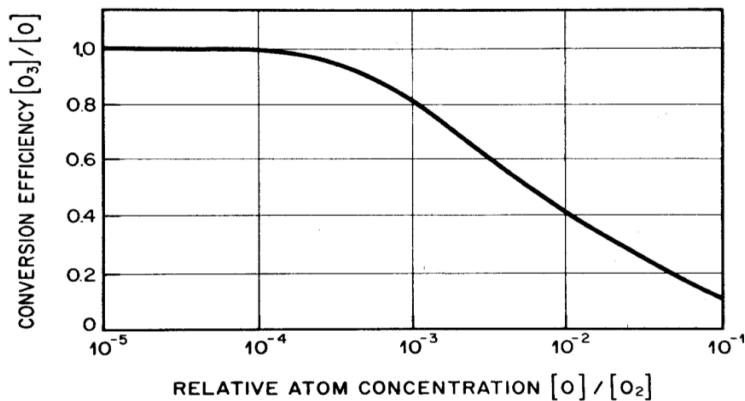
Dissotsiatsiooni tulemusel tekib hapnikumolekulist kaks hästireageerivat hapnikuaatomit. Osooni tekkimiseks on nüüd vaja hapnikuaatomi ja molekuli ühinemist:



kus M on kolmas pörkest osa võttev osake (selleks võib olla näiteks O_2 , O_3 , õhus ka N_2 molekul) [1]. Kolmandat osakest on vaja reaktsioonist ülejääva energia ärakandmise jaoks.

Hapniku aatomi osooniks konverteerimise efektiivsuse määrab muuhulgas osooni kontsentratsioon reaktoris. Kõrgete kontsentratsioonide korral hakkab toimuma hapnikuaatomite ja osooni rekombineerumine O_2 -ks [2]:





Joonis 1: Hapnikuaatomi kohta tekkinud osoonimolekulide arv funktsioonina hapnikuaatomite kontsentratsioonist. [1]

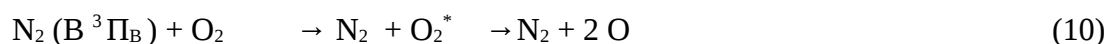
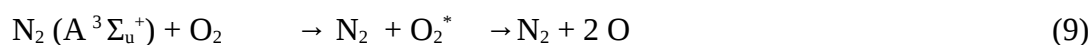
Joonisel 1 on kujutatud osooni tekkimise efektiivsuse sõltuvus hapnikuaatomite suhtelisest kontsentratsioonist. Alates suhtelisest kontsentratsioonist 10^{-4} hakkab osooni tekkeefektiivsus langema [1].

2.1.2 Osooni süntees õhus

Energiaühiku kohta saadud osooni kogus sõltub oluliselt sisendgaasi koostisest. Suur roll on sisendgaasi niiskusesisaldusel ja temperatuuril. Reaktsioonist saadava osooni kogus sõltub tootmisprotsessi soovitud väljundkontsentratsioonist ning see on hapniku ja õhu korral erinev [1].

Õhus toimuvad protsessid on hapnikus toimuvatest protsessidest oluliselt keerulisemad. Hapnikus toimuvatele reaktsioonidele (1) kuni (5) lisanduvad reaktsioonid ka lämmastikuaatomitega [3]:





Elektronpõrke toimel lämmastiku molekuliga tekib reaktsiooni (6) käigus kaks lämmastiku aatomit, mis võivad reageerida hapnikuga (7) ja lämmastikoksiidiga (8) ja tekitada selle tulemusel hapnikuaatomi. Vähemolulised pole ka ergastatud seisundites lämmastiku ja hapniku omavahelised reaktsioonid (9) ja (10), kus metastabiilses seisundis lämmastikumolekul annab oma energia üle hapnikuaatomile ja ergastab selle.

Lisaks sellele tekib õhus läbiviidavate elektrilahenduste käigus alati ka teatav kogus lämmastikoksiide, mille kõrge kontsentratsiooni korral saavad oluliseks ka reaktsioonid lämmastikoksiidide, osoonimolekulide ja hapnikuaatomite vahel [4]:

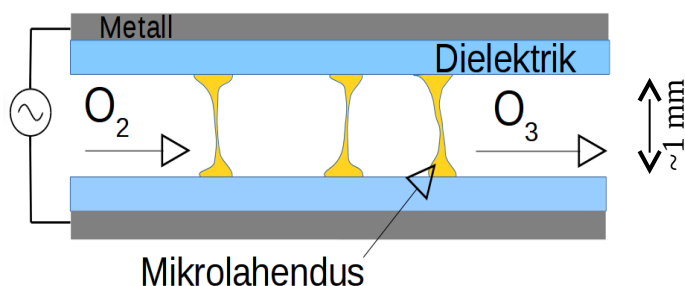


Eelpool väljatoodud reaktsioonid on ainult kõige põhilisemad atomaarse hapniku ja osooni tekkimise ja lagunemise reaktsioonid. Lisaks nendele põhireaktsioonidele on teada veel suur hulk teisi väiksema tõenäosusega ja osastähtsusega reaktsioone. Erinevate autorite poolt väljapakutud õhus osooni genereerimise mudelite mittekattuvad tulemused on suuresti tingitud autorite poolt kaasatud reaktsioonide erinevast valikust ja arvust ning mudelites kasutatud reaktsiooniristlõigete erinevusest.

2.2 Barjäärlahendus

Hapniku dissotsiatsiooniks vajalikke vabasid elektrone saab tekitada mitmesuguste elektrilahenduse vormide abil. Osooni tööstuslik tootmine toimub barjäärlahenduse abil, kus dielektriliste katetega elektroodide vahel (joonis 2) tekitatakse vahelduvpinge abil elektrilahendus hapnikus või õhus.

Dielektrilisi katteid kasutatakse lahenduse voolu piiramiseks. Ilma dielektriliste kateteta tekiks kaarlahendus ja see hävitaks seadme. Lahendusvahemiku suurus on tavaliselt mõned millimeetrid.

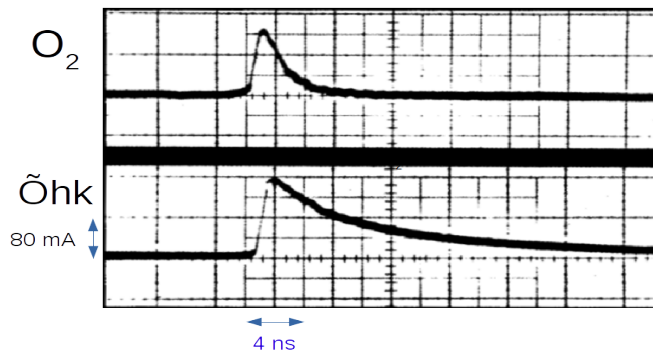


Joonis 2: Barjäärlahenduse skeem.

Atmosfäärirõhul toimuv barjäärlahendus koosneb suurest hulgast mikrolahendustest, mida mööda kulgeb lahendusvool [5]. Mikrolahendus on kitsas lahenduskanal barjääride vahel. Mikrolahenduse kanali läbimõõt jääb tüüpiliselt suurusjärku 0.1 mm [5]. Osoon tekib ainult lahenduskanalite sees ja mitte lahendustevahelises alas. [1]

Barjäärlahenduse uurimise teeb keeruliseks see, et mikrolahenduse elektrivälja jaotus on ajas kiiresti muutuv [6]. Lahendusse antava energia jaotumine elektronide ja ionide vahel sõltub väga tugevalt mikrolahenduse tugevusest. Nõrgas mikrolahenduses läheb suurem osa energiast ionidele. Tugevas lahenduses antakse peaaegu kogu energia elektronidele [1]. Ioonidele antav energia ainult kuumutab lahenduskanalit ja vähendab osonaatorite efektiivsust [2].

Mikrolahenduse kestvus hapnikus on mõned nanosekundid, õhus kestavad need lahendused oluliselt kauem (joonis 3) [1].



Joonis 3: Mikrolahenduse vooluimpulss hapnikus ja õhus. [1]

Kui osonaatorite algusaegadel kasutati lahenduse tekitamiseks võrgusagedusega 50 Hz vahelduvpinget, siis kaasaegsed seadmed kasutavad sagedusmuundureid kõrgema sagedusega toitepinge genereerimiseks. Kõrgemate sageduste kasutamine suurendab lahenduste arvu ajaühikus ja seega ka osooni toodangut. Lahenduste optimaalsete parameetrite täpne teadmine aitab konstrueerida suurema kasuteguriga seadmeid ja arvestades osoonitootmise suurt energiamahukust tooks kaasa suure kokkuhoiu tootmise energiakulu arvelt.

2.3 Townsendi pimelahendus

Townsendi (pime-)lahenduseks nimetatakse mitteiseseisvat gaaslahenduse vormi, kus lahenduse tekkimiseks ja selle püsimiseks on vajalikud väljastpoolt lahendust pärit algelektronid. Selline lahendus katkeb välise allika eemaldamise korral. Townsendi lahendusele on iseloomulik väga väike voolutugevus, mis jääb vahemikku 10^{-18} A - 10^{-5} A. [7] Piisavalt suure elektronide kineetilise energia korral toimub elektroni kokkupõrkel gaasimolekuliga selle ioniseerimine, mille tulemusel tekivad uued elektronid, mis hakkavad samuti elektrivälja toimel liikuma. [7] Katoodi ja anoodi vahelises lahendusvahemikus toimub seega elektronide laviinpaljunemine.

Väikesevooluline mitteiseseisev alalisvoolulahendus paralleelsete elektroodide vahel on selline lahenduse tüüp, kus elektriväli on ajas muutumatu ja ruumis ühtlane ja taandatud elektrivälja tugevus E/N on laias vahemikus varieeritav [8].

Taandatud elektrivälja tugevuseks nimetatakse suhet E/N , kus E on elektrivälja tugevus ja N neutraalsete osakeste kontsentratsioon. Elektroodidevaheline elektriväli on määratud neile rakendatud pinge, elektroodide vahekaugusega ja laetud osakeste poolt põhjustatud ruumlaenguga. Neutraalsete osakeste kontsentratsioon on määratud gaasi rõhuga. Kui hoida lahenduse voolutihedus nii madal, et löökionisatsiooni toimel gaasis tekkivate elektronide ja ionide ruumlaengu väli on piisavalt väike võrreldes pingestatud elektroodide tekitatud väljaga, saame elektrivälja tugevust E kirjeldada valemiga:

$$E = \frac{U}{d} \quad (13)$$

Muutes pinge U ja elektroodide vahelise kauguse d väärtusi, saame rakendada erinevaid väljatugevusi. Elektronide keskmine energia ja elektronide jaotus energia järgi on funktsioon taandatud elektrivälja tugevusest [9]. Taandatud elektrivälja tugevuse ühikuks on Townsend ($1 \text{ Td} = 10^{-21} \text{ V} \cdot \text{m}^2$).

Lahendusse antav energia jaotub elektronide ja ionide vahel. Ainult see osa lahendusse minevast energiast, mis antakse elektronidele, põhjustab hapniku ja lämmastiku dissotsiatsiooni ja ühes sellega osoonimolekulide tekkimise [5]. Ioonide energia on osooni tekkimise protsessis väheoluline. Osooni genereerimise efektiivsuse leidmiseks on vaja teada, kui suur osa lahendusse antavast energiast antakse elektronidele. Paralleelsete elektroodide kasutamine lihtsustab homogeense elektrivälja tõttu laetud osakeste jaotuse arvutamist ja seega ka elektronide poolt neelatud lahenduse energiaosa kindlakstegemist [10]. Käesolevas töös kasutatakse artiklis [10] väljapakutud meetodit paralleelses plaatvahemikus pimelahenduse käigus elektronidele antud energia arvutamiseks. Juhul, kui lahendusvahemiku kauguse d ja ionisatsioonikoefitsiendi α korrutis vastab tingimusele $\alpha \cdot d \gg 1$, siis on elektronidele antud energiaosa F_e leitav ligikaudselt järgneva seosega [10]:

$$F_e \approx \frac{1}{\alpha \cdot d} \quad (14)$$

Elektronidele antava energia leidmiseks on seega vaja teada ionisatsioonikoefitsiendi α väärtust. Townsendi esimeseks ionisatsioonikoefitsiendiks nimetatakse gaaslahenduse parameetrit, mis näitab negatiivselt laetud osakese (elektroni) poolt gaasis läbitud pikkusühiku kohta tekitatud ionipaaride arvu.

Ionisatsioonikoefitsienti on õhu jaoks mõõdetud mitmete autorite poolt. Käesolevas töös kasutatakse Maric, *et al* poolt 2005. aastal [11] väljapakutud valemit (15), kus α/N on esitatud taandatud elektrivälja E/N funktsioonina:

$$\begin{aligned}
 A_{O_2} &= \begin{pmatrix} 9 \\ 9 \\ 100 \end{pmatrix} \cdot 10^{-21} \text{ m}^2 & B_{O_2} &= \begin{pmatrix} 490 \\ 630 \\ 10000 \end{pmatrix} \text{ T d} & A_{N_2} &= \begin{pmatrix} 20 \\ 26 \\ -70 \end{pmatrix} \cdot 10^{-21} \text{ m}^2 & B_{N_2} &= \begin{pmatrix} 800 \\ 1800 \\ 10000 \end{pmatrix} \text{ T d} \\
 \frac{\alpha}{N_{O_2, \text{Maric}}} \left(\frac{E}{N} \right) &= \sum_{i=0}^2 \left[A_{O_2_i} \exp \left(\frac{-B_{O_2_i}}{\frac{E}{N}} \right) \right] & \frac{\alpha}{N_{N_2, \text{Maric}}} \left(\frac{E}{N} \right) &= \sum_{i=0}^2 \left[A_{N_2_i} \exp \left(\frac{-B_{N_2_i}}{\frac{E}{N}} \right) \right] \\
 \frac{\alpha}{N_{\text{Air, Maric}}} \left(\frac{E}{N} \right) &= 0.2 \frac{\alpha}{N_{O_2, \text{Maric}}} \left(\frac{E}{N} \right) + 0.8 \frac{\alpha}{N_{N_2, \text{Maric}}} \left(\frac{E}{N} \right)
 \end{aligned} \tag{15}$$

Eelnevat arvestades on Townsendi pimelahendus sobiv osooni genereerimise efektiivsuse uurimiseks erinevatel taandatud elektrivälja tugevustel [10].

2.4 Probleemipüstitus

Elektrilahenduse toimel tekivad gaasis vabad elektronid, mis omandavad elektriväljalt energiat. Sobiva energiaga elektroni põrkel hapniku molekuliga toimub molekuli lagunemine aatomiteks. Kui hapniku aatom põrkub hapniku molekuliga ühineb ta viimasega ja tekib osoon. Elektronide jaotus energia järgi on elektrivälja tugevuse ja gaasi tiheduse suhte – taandatud elektrivälja tugevuse E/N funktsioon [9]. Seega on ka hapnikus osooni genereerimise efektiivsus reaktsioonide (1), ja (2) kohaselt E/N funktsioon. Seda kinnitavad ka eelnevad katsed [10], mis näitavad, et osooni genereerimise efektiivsus hapnikus on funktsioon ainult taandatud elektrivälja tugevusest.

Õhus lisanduvad eelnevale reaktsioonid lämmastikuga. Seal on oluline roll lämmastiku ergastatud seisunditel $N_2 (A^3\Sigma_u^+)$ ja $N_2 (B^3\Pi_g)$. Nende seisundite tekkes, kadumises ning nende kaudu atomaarse hapniku saamisel toimub lisaks neutraalsete osakeste vahelisi reaktsioone, mille kiirus ei sõltu elektrivälja tugevusest. Seega ei ole päris selge, kas osooni genereerimise efektiivsus õhus on funktsioon ainult suhtest E/N või sõltub see lisaks ka gaasi tihedusest. Teoreetilistest käsitlustest järeldub, et gaasi tiheduse mõju

neutraalsete osakeste vahelistele reaktsioonidele on väike ja ei tule arvesse [4, 14-16]. Katseliselt seda järeltust kontrollitud ei ole.

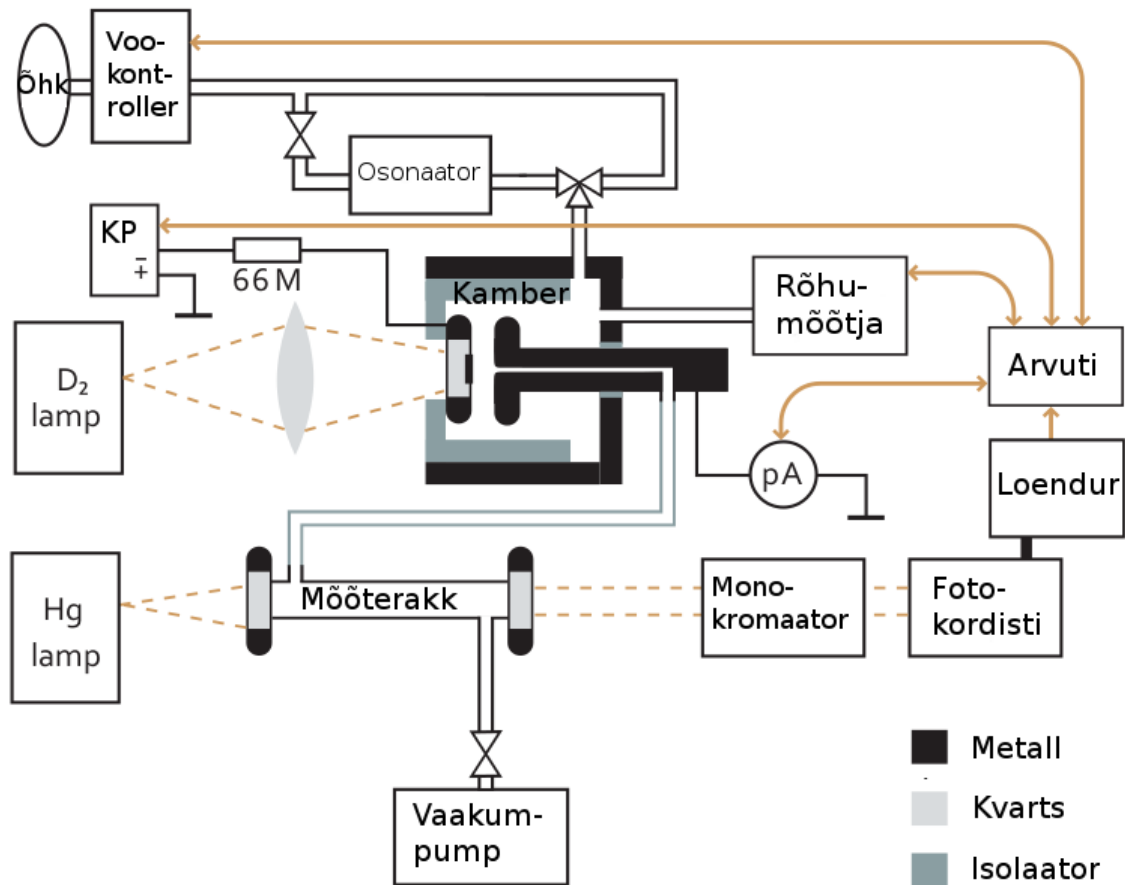
Selliste uurimuste puudumise põhjuseks on barjäärlahenduse struktuur, kus elektrivälja tugevus muutub kiiresti nii ajas kui ka ruumis. Seetõttu on selle lahendusvormi modelleerimine keerukas ning elektronidele antud energia osa väljatoomise suhteliselt suure ebatäpsusega.

Townsendi pimelahendus on lihtsasti modelleeritav ja elektronidele mineva energia osa on seal kergelt leitav. Keerulisemaks muutub aga katsekorraldus, sest osooni kontsentratsioon pimelahenduses tuleb hoida väike, elektrootidele rakendatud pinge, gaasi voolu kiirus ja gaasi rõhk peavad olema stabiilsed, et vältida läbilööki, mis rikuks katoodi. Kasutades töös [10] väljaarendatud metoodikat, on need probleemid välditavad.

Käesoleva töö eesmärgiks on osooni saagise ja genereerimise efektiivsuse mõõtmine nõrgavoolulises mitteiseseisvas Townsendi pimelahenduses funktsioonina gaasi rõhust ja elektrivälja tugevusest õhus. Mõõtmiste tulemuste põhjal püütakse välja selgitada, kas osooni genereerimise efektiivsus õhus on ainult suhte E/N funktsioon, või sõltub see eraldi elektrivälja tugevusest ja gaasi tihedusest.

3. Eksperiment

3.1 Eksperimendi korraldus



Joonis 4: Katseseadme plokskeem. [10]

Osooni genereerimist uuriti Townsendi pimelahenduses, selleks konstrueeritud hermeetilises katsekambris (joonisel 4), kus lahenduse parameetreid sai laias vahemikus muuta. Erinevaid E/N väärtusi saadi gaasi rõhu p , elektroodidevahelise kauguse d ja neile rakendatud pinge U muutmisega.

Lahendus toimus katsekambris paiknevate paralleelsete elektroodide, anodi ja katoodi vahel. Roostevabast terasest valmistatud ja hoolikalt poleeritud anood oli kinnitatud seadekrui külge, millega sai selle ja fikseeritud katoodi vahelist kaugust muuta ja määrata 0.01 mm täpsusega. Katsete käigus muudeti elektroodide vahelist kaugust vahemikus

0.35 mm – 6.4 mm. Katoodiks oli kvartspaadile kantud poolläbipaistev (paksusega umbes 8 nm) alumiiniumi kiht. Lahenduse jaoks vajalike algelektronide saamiseks valgustati katoodi deuteeriumlambiga. Katoodile langev kiirgus langes alale diameetriga umbes 18 mm. Vältimaks lahenduse tekkimist mittehomoogeense elektrivälja piirkonnas anoodi keskel asuva gaasi väljumisava juures, oli katoodi keskel 8 mm läbimõõduga mitteläbipaistev ala, kus algelektrone tekkida ei saanud. Anoodi servad olid ümardatud ja anood ja katood paralleelseks seatud. Gaas väljus katsekambrist läbi anoodis asuva 1 mm läbimõõduga ava ja suundus seejärel mõõterakku osooni kontsentratsiooni mõõtmiseks.

Gaasivoo tekitamiseks ja kambri tööõhu reguleerimiseks oli katsekamber läbi reguleeritavate kraanide ühendatud rotatsioonvaakumpumbaga. Kambrisse lasti kunstõhku ehk gaaside segu vahekorras 80% lämmastikku ja 20% hapnikku. Sisendgaas oli toatemperatuuril, kuiv ja puhtusega 99.99%. Kambri rõhku oli võimalik reguleerida piirides 0.13 – 160 kPa (1 – 1200 Torri). Kambri tööõhk seati paika kunstõhu pealevoolu reguleeriva vookontrolleriga ja vaakumpumba poolsete väljundventiilide (käsitsi) reguleerimisega.

Kambrit läbiva gaasivoo kiirus määrati vookontrolleriga Alicat Scientific MC-100SCCM, millega oli võimalik gaasivoogu määrata vahemikus 0 – 100 sccm (kuupsentimeetrit minutis normaaltingimustele vastaval gaasitihedusel). Seadme mõõtetäpsus oli 0.8% lugemist + 0.2% täisskaala ulatusest. Gaasivoo kiirus anti vookontrollerile ette juhtarvuti poolt. Gaasivoogu reguleeriti vahemikus $w = 20\text{--}60$ sccm. Nendest väiksematel vookiirustel hakkas ilmnema osooni suurest kontsentratsioonist tulenev saagise vähenemine. Suuremaid vookiiruseid välditi turbulentsi tekkimise ohu tõttu, mis viiks lahenduse ebastabiilsuseni ja katoodi hävimiseni.

Katsekambri rõhku mõõdeti selle küljes asunud rõhumõõtjaga MKS 910, mille täpsus rõhuvahemiku 1.3 – 200 kPa (10 – 1500 Torri) jaoks oli 1% mõõtetulemusest. Rõhku muudeti vahemikus 6.5 – 162 kPa. Rõhud, mille juures mõõtmisi teostati valiti järgmiste suuruste lähedased: 6.7, 13.3, 26.7, 53.2, 106.7 ja 160 kPa (vastavalt 50, 100, 200, 400, 800 ja 1200 Torri).

Tagamaks eksperimentide korratavust pärast katsekambri üleöö ja mitmepäevast seismist kasutati kambri passiveerimist osooniga, mida toodeti tööstusliku osonaatoriga. Sarnaselt on seadmeid passiveeritud ka töödes [10] ja [12]. Osonaatorit toideti hapnikuga ja seadet

passiveeriti 5 - 30 minutit, seejuures ei paistnud 5 - 10 minutist pikem osoneerimine enam hilisemaid mõõtmistulemusi mõjutavat.

Katsete käigus rakendati lahendusvahemikule arvuti kaudu juhitud kõrgepingest (joonisel 4 - KP) Stanford Research PS350 (0 – 5 kV) pingeid vahemikus 700 – 4600 V. Kõrgepingest oli ühendatud läbi 66 M Ω takisti katoodiga. Takisti aitas lahendusvoolu stabiliseerida ja vältida lahenduse elektrilist läbilööki [10]. Vältimaks katseseadme riknemist tuli katsete käigus pinge hoida allpool läbilöögipinget. Katoodi ja maa vahele ühendatud pikoampermeetrit Keitley 6485 kasutati lahendusvoolu registreerimiseks.

Osooni kontsentratsiooni mõõdeti tuntud metoodika põhjal elavhõbeda spektrijoone $\lambda = 253.7$ nm neeldumise kaudu, lähtudes Beer-Lamberti neeldumisest. Elavhõbedalambi kiirgus läbis 240 mm pikkust neeldumiskambrist läbimõõduga 5 mm. Mõõtekambrist läbinud valgus juhiti läbi lainepikkusele $\lambda = 253.7$ nm häälestatud monokromaatori fotoelektronkordistisse. Kuna lambi tekitatud valguse intensiivsus võis katsete käigus muutuda, tehti alati enne kambrist läbinud kiirguse mõõtmist lambi intensiivsuse kontroll.

Fotoelektronkordisti oli tööle rakendatud footonite loendamise režiimis, mis võimaldas registreerida ka nõrkasid valgusvooge. Fotoelektronkordisti väljundsignaal loeti iga sekundi tagant impulsiloenduri abil arvutisse. Fotoelektronkordisti pimenivoo registreeriti enne eksperimentide algust ja katsete käigus keskmiselt iga kolme mõõtmise järel. Pimenivoo sõltus seadme töötamise ajal ruumi ja seadme enda temperatuurist ning see kasvas temperatuuri tõustes. Toatemperatuur muutus päevade lõikes vahemikus 21 – 27 °C. Fotoelektronkordisti täiendavat jahutamist ei toimunud. Registreeritud pimenivoo võeti arvesse andmetöötamise käigus, eeldades, et see mõõtmise ajal oluliselt ei muutunud.

Juhtarvutiga koguti ja salvestati järgmiste seadmete katseandmed: vookontroller, rõhumõõtja, kõrgepingest, pikoampermeeter, impulsiloendur. Saadud näidud salvestati perioodiga 1 - 2 sekundit. Käsitsi pandi kirja andmed elektroodidevahelise kauguse, toatemperatuuri ja pimenivoo kohta.

Pärast katseid tühjendati katsekamber sinna jäänud gaasist vaakumpumba abil ning vältimaks katsetevahelisel ajal atmosfääriõhu kambrisse pääsemist täideti see atmosfääriõhust veidi kõrgemal rõhul kunstõhuga.

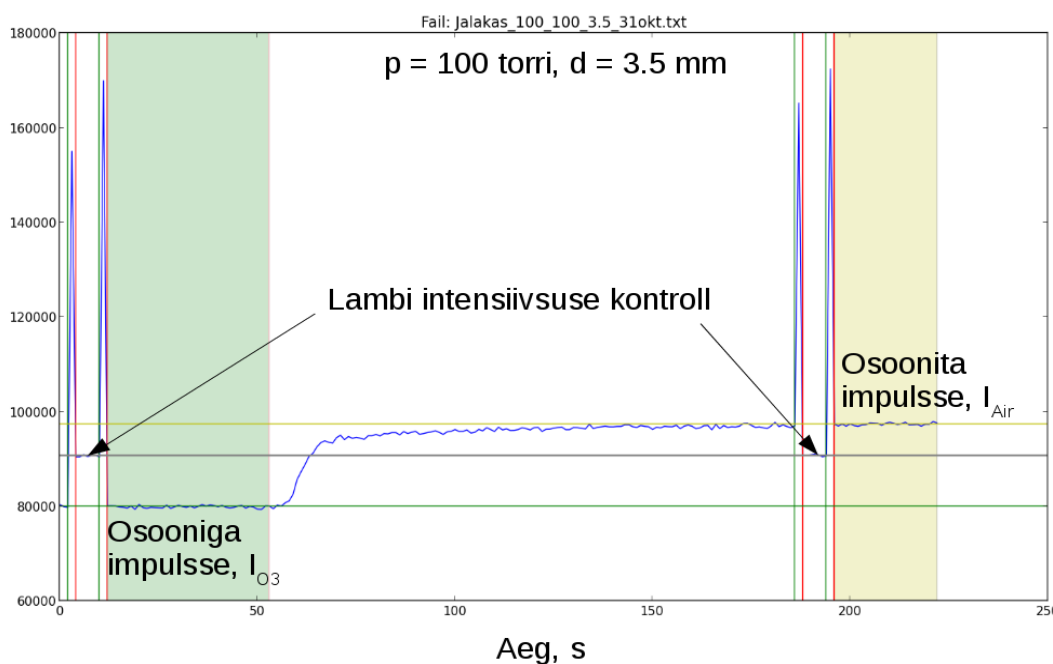
3.2 Mõõtmiste metoodika

Soovitud taandatud elektrivälja tugevuse (sobivalt valitud voo, rõhu ja elektrivälja tugevuse) juures katsepunkti mõõtmine algas elektroodide pinge sujuva tõstmisega kuni saavutati stabiilne vool umbes $2\ \mu\text{A}$. Lahendusvool hoiti alla $2\ \mu\text{A}$, et vältida elektroodide vaheliste laengukandjate ruumlaengu põhjustatud elektrivälja mittehomogeensust [13]. Seejärel oodati fotoelektronkordisti näidu stabiliseerumist, et kogu lahenduses tekkiv osoon jõuaks mõõterakku läbida ja täidaks selle kogu ulatuses ühtlase gaasikontsentratsiooniga. Seejärel registreeriti esmalt elavhõbedalambi intensiivsus, juhtides lambi valgust mõõterakust mööda otse monokromaatori sisendisse. Pärast seda registreeriti umbes paarikümne sekundi jooksul osooniga täidetud mõõteraku väljundi valguse intensiivsus (joonisel 5 kujutatud helerohelise alana). Registreerimisaeg 10 - 20 sekundit oli kompromiss mõõtemääramatuse vähendamise ja elavhõbedalambi intensiivsuse muutumisest tingitud ebatäpsuse vahel.

Seejärel lülitati kõrgepingeallikas välja ja oodati osooni kadumist katsekambri seintelt ja mõõteraku tühjenemist reaktsioonisaadustest. Kui katserakku läbinud valguse intensiivsus enam ei kasvanud, kontrolliti taaskord lambi nivood ja teostati mõõtmine ilma osoonita (joonisel 5 kujutatud parempoolse beeži alana). Pärast paarikümne sekundi pikkust intensiivsuse registreerimist ilma osoonita katkestati salvestamine ja asuti uue katsepunkti jaoks sobilikke tingimusi üles seadma. Ühe katsepunkti mõõtmine kestis tavaliselt 10 kuni 25 minutit ja sõltus põhiliselt stabiliseerumisaegade pikkusest.

4. Andmetöötlus

Mõõtmisseeriate käigus kogutud ja arvutisse salvestatud andmeid töödeldi pärast eksperimente. Andmetöötluse käigus leiti töö autori poolt kirjutatud arvutiprogrammi abil kõikidest katsefailidest huvipakkuvad piirkonnad ja arvutati nende põhjal vajaminevad suurused ja nende määramatused, mis salvestati koondtabelisse.



Joonis 5: Andmetöötlusprogrammi kuvatud näitlik pilt, kus on näidatud fotoelektronkordisti signaali ajaline käik. Pildil on järgnevad alad: lambi intensiivsuste kontrollid, osooniga mõõdetud valguse intensiivsus ja osoonita mõõdetud valguse intensiivsus.

Joonisel 5 on kujutatud ühe katse andmetest välja otsitud huvipakkuv ajavahemik valguse intensiivsuse mõõtmise andmejadast. Programm on leidnud järgnevad olulised ajavahemikud: rohelise ja punase vertikaaljoone vaheline ümberlülitushetk mõõteraku ja lambi nivoo kontrolli vahel, vasakpoolisel rohelisel alal – osooniga mõõterakku läbinud valguse intensiivsus, parempoolisel beežil alal – ilma osoonita mõõterakku läbinud valguse intensiivsus. Ümberlülitushetkede abil saame leida ajahetked, millest alates mõõdetakse osooniga ja osoonita valguse intensiivsusi ning kontrollitakse lambi intensiivsust. Intensiivsuse kontrolli tulemused on joonisel 5 kujutatud hallide horisontaaljoontega. Kui

lambi intensiivsus kontrollidevahelise aja jooksul muutus, rakendati osoonita nivoole lambi intensiivsuse muutuse parandit selliselt, et lambi intensiivsuse muutus ei omaks mõju osoonita nivoo väärtusele.

Ilma osoonita mõõterakku läbinud valguse intensiivsus leitakse teise mõõtepiirkonna intensiivsuste keskmisena. Samamoodi leitakse lahenduse ajal registreeritud (osooniga) impulsside arvu, vookiiruse, pinge ja voolu aritmeetilised keskmised. Kõikide piirkondade mõõtepunktide standardhälvet ja seadmete mõõtetäpsust arvestati lõpptulemuse määramatuse hindamisel.

Osooni saagise P leidmiseks kasutasime valemit:

$$P = \frac{m_{O_3} \cdot w \cdot \ln \left(\frac{I_{Air}}{I_{O_3}} \right)}{I \cdot U \cdot \sigma_{O_3} \cdot L} \quad (16)$$

kus, w - vookiirus

I_{Air} - osoonita mõõterakku läbinud valguse intensiivsus

I_{O_3} - osooniga mõõterakku läbinud valguse intensiivsus

I - lahenduse voolutugevus

U - elektroodidele rakendatud pinge

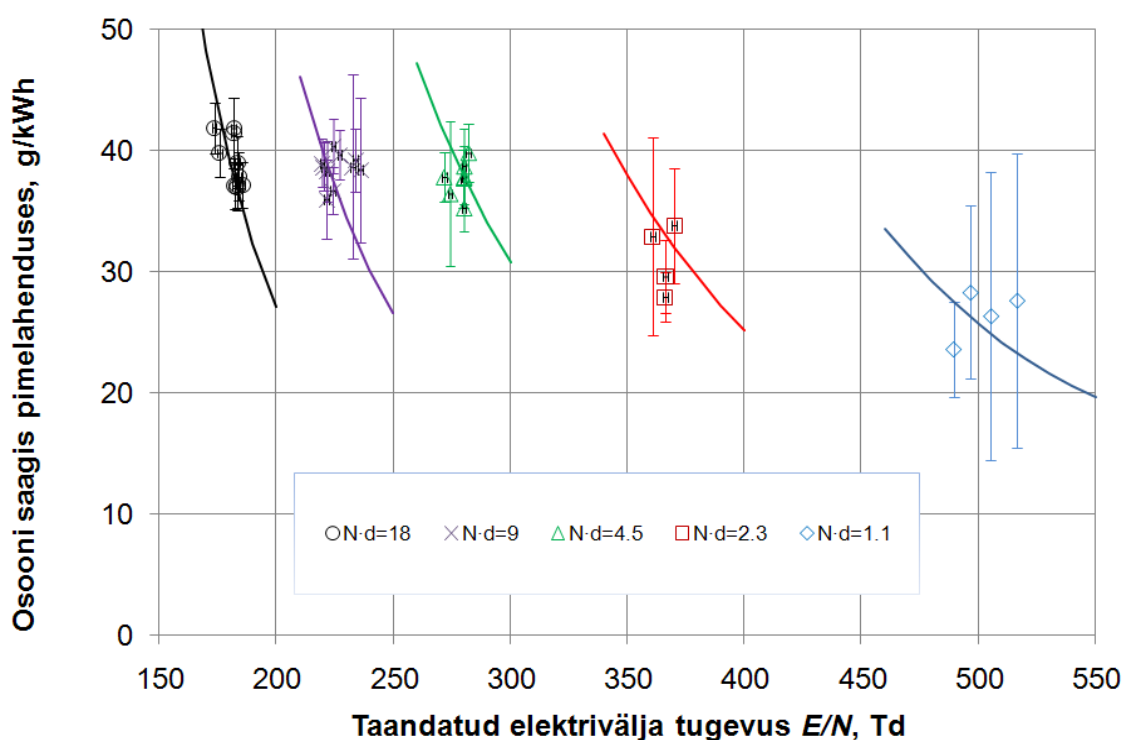
$m_{O_3} = 7.97 \cdot 10^{-26}$ kg- osoonimolekuli mass

$\sigma_{O_3} = 1.14 \cdot 10^{-21}$ m²-osoonimolekuli neeldumise ristlõikepindala lainepikkuse 253.7 nm juures [12]

$L = 240$ mm - mõõteraku pikkus

5. Tulemused

Joonisel 6 on kujutatud mõõdetud osooni saagised. Gaasi rõhku ja elektroodide vahelist kaugust d varieeriti selliselt, et $N \cdot d$ korrutis jääks konstantseks (täpsusega 5%). Jooniselt on näha, et punktid, mis on saadud kindla $N \cdot d$ väärtuse juures aga erineva E/N korral, moodustavad eraldiseisva punktisarve. Erineva $N \cdot d$ juures mõõdetud saagised langevad erinevatele kõveratele.

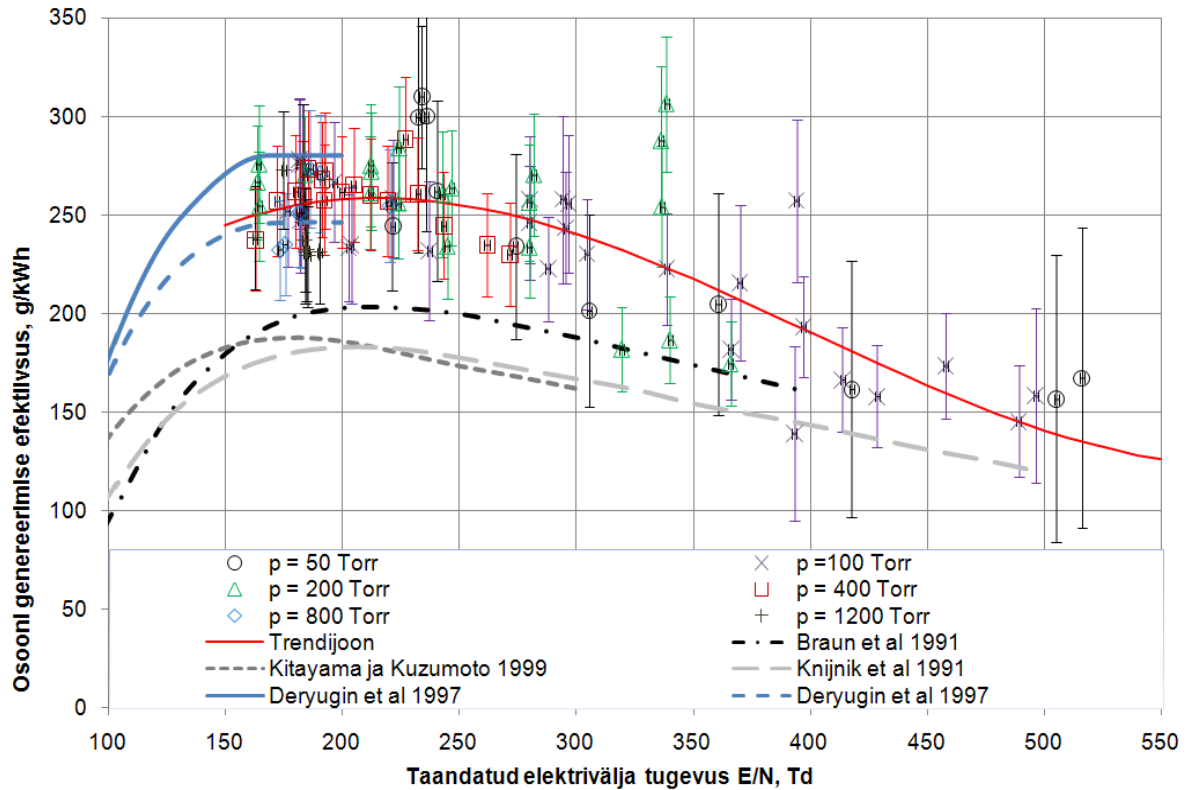


Joonis 6: Osooni saagise sõltuvus taandatud elektrivälja tugevusest Townsendi lahenduses. Kujutatud $N \cdot d$ ühikuks on 10^{21} m^{-2} .

Joonisel 6 paiknevad saagise P kõverad on saadud valemi 17 ja joonisel 7 kujutatud trendijoonest järgi. Kõverad saadi $N \cdot d$ ja E/N järgi leitud elektronidele antava energia F_e ja valemiga 18 kirjeldatud efektiivsuse järgi.

Osooni genereerimise efektiivsuse väärtused on leitud eksperimendi käigus mõõdetud saagise P ja ionisatsioonikoefitsiendi järgi arvutatud elektronidele antava energia, F_e kaudu kasutades efektiivsuse Y leidmiseks valemit:

$$Y = \frac{P}{F_e} \quad (17)$$



Joonis 7: Osooni genereerimise efektiivsus sõltuvana taandatud elektrivälja tugevusest erinevate rõhkude juures.

Joonisel 7 on kujutatud osooni genereerimise efektiivsus sõltuvana taandatud elektrivälja tugevusest erinevate rõhkude juures. Mõõdetud katsepunktidest on läbi tõmmatud trendijoon. Graafikul kujutatud trendijoon valem on:

$$Y(E/N) = 5.39 \cdot 10^{-6} \cdot (E/N)^3 - 6.46 \cdot 10^{-3} \cdot (E/N)^2 + 2.03 \cdot (E/N) + 67. \quad (18)$$

Graafikult on näha, et enamik punkte langeb määramatuse piires trendijoonele. Seega saame väita, et efektiivsus on sõltuv ainult taandatud elektriväljatugevusest E/N .

Joonisel nr 7 on kujutatud ka erinevate autorite teoreetiliselt arvutatud osooni genereerimise efektiivsuse sõltuvused taandatud elektrivälja tugevusest. Graafikud on pärit järgmistest töödest: Braun *et al* 1991 [14], Kitayama ja Kuzumoto 1999 [4], Knijnik *et al* 1999 [15], Deryugin *et al* 1997 [16].

Autorid on arvutusi läbi viinud erinevate osoonitettek reaktsoonidega ja nende reaktsoonide kiiruskonstandid pole alati täpselt kindlaks tehtud ning on seega kohati suure määramatusega. Autorid on oma mudeleid rakendanud erineva ulatusega taandatud elektrivälja tugevuse vahemikes. Deryugin *et al* 1997 artiklist on graafikul kujutatud kahte erinevat tulemust, mille saamisel on kasutatud erinevaid N₂ elektronpõrkega ergastamise ristlõikeid.

Erinevate tööde väljapakutud osooni genereerimise sõltuvuse graafikute üldised kujud sarnanevad omavahel ja meie mõõtmiste trendijoonega. Järgnevate tööde: Braun *et al* 1991, Kitayama ja Kuzumoto 1999, ja Knijnik *et al* 1999 graafikud on võrreldavates piirkondades käesolevas töös saadud tulemustest umbes 20% väiksemad.

Parim kokkulangevus eksperimentitulemuste ja teoreetiliste kõverate kattumispkiirkonnas saadi tööga Deryugin *et al* 1997 [16] E/N piirkonnas 160 – 200 Td.

6. Kokkuvõte

Käesoleva töö eesmärgiks on osooni saagise ja genereerimise efektiivsuse mõõtmine nõrgavoolulises mitteiseseisvas Townsendi pimelahenduses funktsioonina gaasi rõhust ja elektrivälja tugevusest kunstõhus. Rõhku varieeritakse vahemikus 6.5-162 kPa ja taandatud elektrivälja tugevust vahemikus 160-520 Td.

Lahenduses elektronidele antud energia leitakse elektrootide vahekauguse, d , ja õhu ionisatsioonikoefitsiendi, α , korrutise pöördväärtusena $(d \cdot \alpha)^{-1}$. Mõõdetud saagise ja lahenduses elektronidele antud energia kaudu leitakse osooni sünteesi efektiivsus, mis on tekkinud osooni kogus reaktoris elektronide poolt neelatud energiaühiku kohta.

Tulemused on esitatud graafikutel (6 ja 7) ja neist selgub, et osooni saagis pimelahenduses on taandatud elektrivälja tugevuse E/N ja neutraalsete osakeste ning elektrootide vahelise kauguse $N \cdot d$ funktsioon, efektiivsus aga E/N funktsioon. Kinnitust leidis hüpotees, et osooni sünteesi efektiivsus õhus on E/N funktsioon.

Sellise eksperimendi tulemused kunstõhu kohta on uudsed, sest siiani on efektiivsust õhu jaoks hinnatud ainult teoreetiliste mudelite ja kaudsete mõõtmiste läbi.

Töö tulemusel leiti mõõtmistulemusi lähendav empiiriline funktsioon. Mõõtmistulemusi võrreldi teiste autorite teoreetiliste tulemustega. Parim kokkulangevus leiti tööga Deryugin *et al* 1997 [16].

Kasutatud kirjandus

1. U. Kogelschatz, B. Eliasson, M. Hirth, "Ozone Generation From oxygen and air: Discharge Physics and reaction mechanisms," Ozone Science & Engineering vol 10, pp 367-78 (1988)
2. D. Braun, U. Kühler, G. Pietsch, "Microdischarges in air-fed ozonizers," J. Phys. D: Appl. Phys. 24, 564-572 (1989)
3. B. Eliasson, U. Kogelschatz, P. Baessler, "Dissociation of O₂ in N₂/O₂ mixtures," J. Phys. B: At. Mol. Phys. 17, 797-801 (1984)
4. J. Kitayama, M. Kuzumoto, "Analysis of ozone generation from air in silent discharge," J. Phys. D: Appl. Phys. 32, 3032-40 (1999)
5. B. Eliasson, M. Hirth, U. Kogelschatz, "Ozone synthesis from oxygen in dielectric barrier discharge," J. Phys. D: Appl. Phys. 20, 1421-37 (1987)
6. K. V. Kozlov, H.-E. Wagner, "Progress in Spectroscopic Diagnostics of Barrier Discharges," Contrib. Plasma Phys. 47, 26-33 (2007)
7. Y. P. Raizer, Gas Discharge Physics (Springer - Verlag, Berlin Heidelberg, 1991)
8. P. Paris, F. Valk, M. Aints, K. V. Kozlov, "Ozone production in dark discharge in oxygen," ICPIG 28, 160-163 (2007)
9. B. Eliasson, U. Kogelschatz, "Electron impact dissociation in oxygen," J. Phys. B: At. Mol. Phys. 19, 1241-1247 (1986)
10. M. Aints, F. Valk, T. Plank, P. Paris, I. Jõgi, "Ozone production rate as a function of electric field strength in oxygen," J. Phys. D: Appl. Phys. 45, (7pp) (2012)
11. D. Maric, M. Radmilovic - Radenovic, Z. Lj. Petrovic, "On parametrization and mixture laws for electron ionization coefficients," Eur. Phys. J. D 35, 313-21 (2005)

12. H. Jakobs, F. Miethke, A. Rutscher, H. E. Wagner, "Reaction kinetics and chemical quasi-equilibria of ozone synthesis in oxygen dc discharges," *Contrib. Plasma Phys.* 36, 471-486 (1996)
13. P. Paris, M. Aints, F. Valk, T. Plank, A. Haljaste, K. V. Kozlov, H. E. Wagner, "Intensity ratio of spectral bands of nitrogen as a measure of electrical field strength in plasmas," *J. Phys D: Appl Phys.* 38, 3894-9 (2005)
14. D. Braun, G. Pietsch, "On the Efficiency of ozone generation" *Proc. 10th Int. Symp. Plasma Chemistry* (Bochum, Germany, 1991) 3.2-8
15. A. Knijnik, B. Potapkin, S. Korobtsev, D. Medvedev, V. Rusanov, V. Shiryayevsky, "About possible mechanism of high efficient ozone generation in streamer discharges" *Proc. of 14th Int. Symp. on Plasma Chemistry* (Prague, 1999) vol 5 pp. 2319-24
16. A. Deryugin, A. Napartovich, C. Gorse, F. Paniccia, M. Capitelli, "Ozone Production and de - NO_x Modeling in Dry Air Electrical Discharges," *Plasma Chemistry and Plasma Processing* 17, 79-91 (1997)

Ozone generation efficiency as a function of electric field strength in air

Anari Jalakas

Summary

The ozone production rate in the low current non-self-sustained DC discharge between parallel plane electrodes in synthetic air is measured as a function of gas pressure and electric field strength, at low input energies where ozone losses in discharge are negligible. The production rate in this type of discharge depends both on the reduced electric field strength, E/N , and on the product of gas number density and inter-electrode distance, $N \cdot d$. The reduced field strength, E/N , is varied in the range of 160 – 520 Td and the pressure, p , in the range of 6.5 – 162 kPa. The fraction of energy consumed by electrons in the discharge is calculated as a reciprocal of the product of inter-electrode distance and ionization coefficient, $(d \cdot \alpha)^{-1}$.

The ozone generation efficiency, amount of ozone produced in the discharge per energy unit absorbed by electrons, as a function of gas pressure and electric field strength in air is measured for the first time.

In the limits of uncertainty, the efficiency is the sole function of E/N .

We compared the measured values with theoretical calculation made by different authors. The best coincidence was found for calculations made by Deryugin et al 1997 [16] .

Our experimental results can be used for validation of theoretical models that are used for design and optimization of industrial ozone generators.

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Anari Jalakas (sünnikuupäev: 23. veebruar 1988)

1. Annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose
„Osooni genereerimise efektiivsuse sõltuvus taandatud elektrivälja tugevusest
kunstõhus”,
mille juhendajad on Peeter Paris ja Toomas Plank,
 - 1.1. reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil,
sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse
tähtaja lõppemiseni;
 - 1.2. üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu,
sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja
lõppemiseni.
2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi
ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, 30.05.2014